

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/41972 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, F01N 3/02, B01D 46/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08720 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 康
(22) 国際出願日: 2001 年 10 月 3 日 (03.10.2001) (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]. 西 英明 (NISHI,
(25) 国際出願の言語: 日本語 Hideaki) [JP/JP]. 末 信 宏 之 (SUENOBU, Hiroyuki)
(26) 国際公開の言語: 日本語 [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番
(30) 優先権データ: 56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
特願 2000-357305 2000 年 11 月 24 日 (24.11.2000) JP
特願 2001-190404 2001 年 6 月 22 日 (22.06.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒
467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 Aichi
(JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有]

(54) Title: POROUS HONEYCOMB FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法

(57) Abstract: A porous honeycomb filter having a controlled pore size distribution which comprises a material containing cordierite as a primary crystal phase, characterized in that it has a pore size distribution in which the pore volume of the pores having a pore diameter of less than 10 μ m is 15 % or less of the total pore volume, the pore volume of the pores having a pore diameter of 10 to 50 μ m accounts for 75 % or more relative to the total pore volume, and the pore volume of the pores having a pore diameter of more than 50 μ m is 10 % or less of the total pore volume. The porous honeycomb filter exhibits improved efficiency for capturing particulate contaminants and the like, and also can prevent the increase of pressure loss due to the clogging of pores thereof, in particular, when used in a diesel engine developed in recent years which adopts high pressure fuel injection, a common rail type device and the like.

(57) 要約:

細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターである。細孔分布を、細孔径 10 μ m 未満の細孔容積: 全細孔容積の 15 % 以下、細孔径 10 ~ 50 μ m の細孔容積: 全細孔容積の 75 % 以上、細孔径 50 μ m を超える細孔容積: 全細孔容積の 10 % 以下、とする。この多孔質ハニカムフィルターは、微粒子 (パティキュレート) 等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる。



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法

技術分野

本発明は、多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、微粒子（パティキュレート）等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、排ガス中の微粒子を除去する装置として、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有し、排ガス流入側端面から流入した排ガスを、強制的に各貫通孔間の隔壁（複数の細孔を有する）を通過させ、排ガス中の微粒子を捕集、除去する多孔質ハニカムフィルターが用いられている。

この多孔質ハニカムフィルターでは、排ガス中の微粒子の粒径との関係で、各貫通孔間の隔壁に形成される細孔の孔径をどの程度とするかにより捕集効率、圧力損失等の性能が異なってくる為、細孔分布を制御することが要求されている。

従来、多孔質ハニカムフィルターとしては、耐熱性に優れるコーディエライト製又は炭化ケイ素製のものが多く用いられており、細孔径の制御が容易である炭化ケイ素製の多孔質ハニカムフィルターについては、細孔径の平均値が1～15 μm で、細孔分布が標準偏差（SD）0.20以下と極めて狭い範囲で細孔径を制御したものが開示されている（特開平5-23512号公報）。

他方、細孔の孔径を制御したコーディエライト製のハニカムフィルターとしては、カオリンと酸化アルミニウムをコーディエライト化原料に含有させないことにより気孔率を向上させるとともに、粒径を特定範囲で制御した水酸化アルミニ

ウム（粒径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の粉末と粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の粉末とが水酸化アルミニウム全体の $50 \sim 100\%$ を占める）と、熔融シリカ（平均粒径が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ ）と、タルクからなるコーディライト化原料に、所定の有機発泡剤又は可燃性物質を添加した原料を用いる製造方法により得られた、平均孔径が $25 \sim 40 \mu\text{m}$ のハニカムフィルターが開示されている（特開平9-77573号公報）。

しかし、このハニカムフィルターでは、細孔径を主に水酸化アルミニウムと、有機発泡剤又は可燃性物質により制御する為、平均細孔径は制御できても細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。また、水酸化アルミニウムを粗粒化する為、熱膨張係数が増大するという問題も有していた。

これに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分を特定の粒径の粉末とし、特定の含有率で混合したコーディライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを添加した原料を用いる製造方法により得られた、細孔分布が、それぞれ①細孔径 $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔が全細孔中7容積%以下、②細孔径 $100 \mu\text{m}$ 以上の細孔が全細孔中10容積%以下、のハニカムフィルターが開示されている（特許第2578176号公報、特許第2726616号公報）。

しかし、これらのハニカムフィルターでは、各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点について特に考慮されていない為、細孔分布の下限又は上限を制御するのが限界であり、細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。

これらに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点に着目して、タルクとシリカの両成分について、粒径 $150 \mu\text{m}$ 以上の粉末を原料全体で3質量%以下とし、かつ粒径 $45 \mu\text{m}$ 以下の粉末を25質量%以下に調整したコーディライト化原料を用いる製造方法により得られた、細孔径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の細孔が全細孔中 $52.0 \sim 74.1$ 容積%を占めるハニカムフィルターが提案されている（特公平7-38930号公報）。

このハニカムフィルターは、細孔径を $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の狭い範囲に制御することをコーディライト製のハニカムフィルターで初めて達成するものであり、前述した種々のコーディライト製ハニカムフィルターに比べ、捕集効率を向上するこ

とができるとともに、目詰まりの防止により圧力損失の増大を防止することができるものである。また、タルクの粒径を小さくすることで、熱膨張係数を小さくすることができるものである。

しかし、近年、排ガス中の微粒子は、ディーゼルエンジンの改良（高圧燃料噴射、コモンレール等が採用されている。）により、排出量の低減化とともに微粒子が小径化、均一化している（微粒子の粒径は、殆ど、略 $1\mu\text{m}$ である。）ことから、細孔径を極めて高度に制御したハニカムフィルターが強く要望されている。

これに対して、このハニカムフィルターでは、コーディライト化原料におけるカオリンが $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の形成に深く関与することについて全く意図せず製造されていたことから、細孔径 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔を 75.0 容積%以上の高率で形成することができず、このような近年の要望に応じることができるものではなかった。

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、微粒子（パティキュレート）等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、コーディライト化原料のシリカ成分の粒径を制御するとともに、カオリンを低濃度化することにより、細孔径分布を所望の範囲で高度に制御できることを知見し、本発明を完成させた。

即ち、本発明によれば、細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、細孔分布が、細孔径 $10\mu\text{m}$ 未満の細孔容積：全細孔容積の 15% 以下、細孔径 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔容積：全細孔容積の 75% 以上、細孔径 $50\mu\text{m}$ を超える細孔容積：全細孔容積の 10

%以下であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルターが提供される。

本発明のハニカムフィルターにおいては、ハニカムフィルターの気孔率が、50～75%であることが好ましく、65～75%であることがより好ましく、68～75%であることが特に好ましい。また、ハニカムフィルターの40～80℃における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

また、本発明によれば、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、コーディエライト化原料が、カオリンを、10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分を、粒径75 μm 以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法が提供される。

本発明のハニカムフィルターの製造方法においては、特開平9-77573号公報に記載の製造方法と異なり、カオリンを、1～10質量%の割合で含有させることができる。

また、カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分は、石英、又は熔融シリカの少なくとも一種を含有したものが好ましい。

また、コーディエライト化原料は、アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有したものが好ましい。この際、アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、粒径1～10 μm の水酸化アルミニウムを15～45質量%含有するか、粒径4～8 μm の酸化アルミニウムを0～20質量%含有することが好ましい。

また、コーディエライト化原料は、マグネシア (MgO) 源成分として、タルクを37～40質量%含有することが好ましく、この際、タルクの粒径は、5～40 μm であることが好ましい。

また、セラミックス原料として、コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡樹脂を1～4重量部含有させたものを用いることも好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

1. 多孔質ハニカムフィルター

本発明の多孔質ハニカムフィルターは、細孔分布を特定の範囲に高度に制御したコーディライトを主結晶相とする多孔質ハニカムフィルターである。

以下、具体的に説明する。

本発明の多孔質ハニカムフィルターは、コーディエライトを主結晶とするものであるが、コーディエライトは、配向、無配向、 α 結晶質、 β 結晶質等のいずれでもよい。

また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、チタニア等の他の結晶相を含有するものであってもよい。

尚、これら結晶相は、1種単独又は2種以上を同時に含有するものであってもよい。

本発明の多孔質ハニカムフィルターにおける細孔分布は、細孔径 $10\mu\text{m}$ 未満の細孔容積が全細孔容積の 15% 以下、細孔径 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔容積が全細孔容積の $75\sim 100\%$ 、細孔径 $50\mu\text{m}$ を超える細孔容積が全細孔容積の 10% 以下である。

細孔径 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 未満となって、細孔径 $10\mu\text{m}$ 未満の細孔容積が全細孔容積の 15% を超えると、細孔の目詰まりにより圧力損失の増大を生じてしまい、また、フィルターに触媒を付ける場合に、触媒による細孔の目詰まりによって圧力損失の増大を生じてしまう。一方、細孔径 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 未満となって、細孔径 $50\mu\text{m}$ を超える細孔容積が全細孔容積の 10% を超えると、パーティキュレートの捕集効率が低下してしまう。

特に、近年のディーゼルエンジンの改良に伴いパーティキュレートが径小化、均一化していることから、細孔径 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 以上と高効率化しなければ、このようなディーゼルエンジンの改良に対応してパーティキュレートの捕集効率を向上させることが困難になる。

本発明のハニカムフィルターは、圧力損失の低減化及び捕集効率の向上という点から、気孔率が50～75%であることが好ましく、気孔率が65～75%であることがより好ましく、気孔率が68～75%であることが特に好ましい。また、高温使用時における耐熱衝撃性の向上という点から、40～800℃における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

本発明のハニカムフィルターは、通常、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有するものであるが、ハニカムフィルターの形状について特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は楕円の円柱、端面の形状が三角、四角等の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字に湾曲した形状等いずれでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、楕円等いずれでもよい。

尚、本発明の多孔質ハニカムフィルターは、次に述べる方法等で製造することができる。

2. 多孔質ハニカムフィルターの製造方法

本発明の多孔質ハニカムフィルターの製造方法は、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターを製造する方法であって、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御するものである。

以下、具体的に説明する。

本発明に用いられるコーディエライト化原料は、カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分を、粒径75 μm 以上の粉末が1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下の粒径分布としたものである。

これにより、細孔径10～50 μm の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成することができ、捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大のないハニカムフィルターを製造することができる。

即ち、本発明は、コーディエライト化原料中のカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分が、他の成分と異なり、成分粒径に略対応した細孔径の細

孔を形成することができること、及び細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の形成に殆ど関与しないことに着目し、粒径 $75\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒粉末をカットすることにより、細孔径 $10\sim50\ \mu\text{m}$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成できることを見出したものである。

カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分としては、石英、熔融シリカ、ムライト等を挙げることができるが、中でも、焼成時に高温まで安定して存在し、細孔径の制御が容易である点で、石英、熔融シリカの少なくとも一種を含有するものが好ましい。

このシリカ (SiO_2) 源成分は、コーディエライト化原料中、 $15\sim20$ 質量%含有させるのが好ましい。また、不純物として Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点で、シリカ (SiO_2) 源成分中、合計で 0.01 質量%以下であることが好ましい。

本発明で用いられるコーディエライト化原料は、更に、カオリンを 10 質量%以下の含有率とするものである。

カオリンが 10 質量%を超えて含有すると、細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔の形成を抑制できない為、前述したカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分の粒径を制御しても細孔径 $10\sim50\ \mu\text{m}$ の細孔容積を全細孔容積の 75% 以上とすることが不可能となる。

即ち、本発明は、前述したシリカ (SiO_2) 源成分の粒度分布の制御に加え、コーディエライト化原料中のカオリンが、主に細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔の形成に関与していることに着目し、カオリンの含有率を 10 質量%以下の低率とすることにより、細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔の形成を殆ど抑制できることを見出したものである。

尚、本発明は、細孔分布の制御という点からカオリンの含有率を抑制する為、特開平 $9-77573$ 号公報に記載の製造方法と異なり、 $1\sim10$ 質量%の範囲で含有させてもよい。

また、カオリンは、不純物として雲母、石英等を含有してもよいが、これら不

純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点、2質量%以下であることが好ましい。

本発明に用いられるコーディエライト化原料は、コーディエライト結晶の理論組成となるように各成分を配合する為、上述したシリカ (SiO_2) 源成分及びカオリン以外に、例えば、タルク等のマグネシア (MgO) 源成分、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミナ (Al_2O_3) 源成分等を配合する必要がある。

アルミナ (Al_2O_3) 源成分としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムのいずれか一種又はこれら両方を含有するものが好ましく、中でも水酸化アルミニウムを含有するものが好ましい。

また、アルミナ (Al_2O_3) 源原料の粒径は、熱膨張係数を低くすることができる点とともに、前述したシリカ (SiO_2) 源成分の粒径分布による孔径分布の制御を精密に行うことができる点で、水酸化アルミニウムの場合は1～10 μm が好ましく、酸化アルミニウムの場合は4～8 μm が好ましい。

また、アルミナ (Al_2O_3) 源原料は、コーディエライト化原料中、水酸化アルミニウムは15～45質量%含有させることが好ましく、酸化アルミニウムは0～20質量%含有させることが好ましい。

マグネシア (MgO) 源成分としては、例えば、タルク、マグネサイト等を挙げることができる。中でも、タルクが好ましい。タルクは、コーディエライト化原料中37～40質量%含有させることが好ましく、タルクの粒径は、熱膨張係数を低くする点から5～40 μm が好ましく、10～30 μm がより好ましい。

また、本発明に用いるタルク等のマグネシア (MgO) 源成分は、不純物として Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよい。

但し、 Fe_2O_3 の含有率は、マグネシア (MgO) 源成分中、0.1～2.5質量%とするのが好ましい。この範囲の含有率であれば、熱膨張係数を低くすることができる点とともに、高い気孔率を得ることができる。

また、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O の含有率は、熱膨張係数を低くするという点から、マグネシア (MgO) 源成分中、これら合計で0.35質量%以下とするこ

とが好ましい。

本発明の製造方法では、更に気孔率を増大させることにより、捕集効率を向上させ、かつ圧力損失を低減することができる点で、コーディエライト化原料に、添加剤として、気孔を形成する為の造孔剤等を含有させることが好ましい。

造孔剤としては、例えば、アクリル系マイクロカプセル等の発泡樹脂、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができるが、中でも、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂が好ましい。

アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂は、中空であることから少量で高気孔率のハニカムフィルターを得ることができ、焼成工程での造孔材の発熱を抑える事ができるため、造孔材を添加して高気孔率のハニカムフィルターとする場合でも、焼成工程での発熱が少なく、熱応力の発生を低減することができる。

もっとも、発泡樹脂を多量に添加すると、得られるハニカムフィルターの気孔率が極めて大きくなる反面、強度が低下して、キャニング等の際に、損傷し易くなるので、コーディエライト化原料 100 重量部に対して、1.0～4.0 重量部含有させることが好ましく、1.5～3.0 重量部含有させることがより好ましい。

本発明においては、必要に応じて、その他の添加剤を含有させることができ、例えば、バインダー、媒液への分散を促進するための分散剤等を含有させてもよい。

また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を挙げることができる。

なお、以上述べた各添加剤は、目的に応じて 1 種単独又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

本発明においては、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御すること以外について特に制限はなく、例えば、以下に示す製造工程でハニカムフィルターを製造することができる。

まず、上述したコーディエライト化原料 100 重量部に対して、バインダー 3～5 重量部、造孔剤 2～40 重量部、分散剤 0.5～2 重量部、水 10～40 重量部を投入後、混練し、可塑性とする。

次いで、可塑性原料の成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも、連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等で行うことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、1410～1440℃の温度で、3～7時間焼成することが好ましい。また、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

1. 評価方法

後述する実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターについて以下に示す方法で評価を行った。

(1) 細孔分布、細孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで細孔分布、平均孔径を測定した。

(2) 気孔率

コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc とし、全細孔容積から、気孔率

を計算した。

(3) 捕集効率

スートジェネレーターにより煤を発生させた排ガスを、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターに、一定時間（2分）通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれる煤を濾紙で捕集し、煤の重量（ W^1 ）を測定した。また、同じ時間、煤を発生させた排ガスを、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、煤の重量（ W^2 ）を測定した。次いで、得られた各重量（ W^1 ）（ W^2 ）を以下に示す式（1）に代入して捕集効率を求めた。

$$(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \dots (1)$$

(4) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターの両端面に、内径φ130mmのリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカムフィルターのφ130mmの範囲内に流入し、10gのスートを捕集させた。

次いで、ハニカムフィルターがスートを捕集した状態で、2.27Nm³/minの空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

2. 実施例、及び比較例

実施例1

表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20μm、粒径75μm以上の粉末：4質量%）、熔融シリカB（平均粒径：35μm、粒径75μm以上の粉末：0.5質量%）、水酸化アルミニウム（平均粒径：2μm、粒径75μm以上の粉末：0質量%）を、表2に示すように、タルク37質量%、熔融シリカB19質量%、水酸化アルミニウム44質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製した。

次いで、表2に示すように、このコーディエライト化原料100重量部に対して、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタ

クリル酸メチル 7 重量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 4 重量部、ラウリン酸カリ石鹼 0.5 重量部、水 30 重量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンダー状の坏土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

次いで、得られた成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開口する両端面で互い違いに目封じした。

最後に、1420℃、4時間、焼成して、サイズ： $\phi 144\text{ mm} \times L 152\text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ 、セル数： $300\text{ セル}/\text{inch}^2$ のハニカムフィルターを得た。

実施例 2

実施例 1 において、熔融シリカ B（平均粒径： $35\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：0.5 質量％）に代え、石英 B（平均粒径： $19\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：0.3 質量％）を混合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

比較例 1

実施例 1 において、熔融シリカ B（平均粒径： $35\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：0.5 質量％）に代え、熔融シリカ A（平均粒径： $40\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：6 質量％）を混合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 3

実施例 1 において、表 1 に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径： $20\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：4 質量％）、カオリン（平均粒径： $10\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：2 質量％）、石英 D（平均粒径： $5\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：0.1 質量％）、酸化アルミニウム（平均粒径： $6\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末：0.2 質量％）水酸化アルミニウム（平均粒径： $2\text{ }\mu\text{m}$ 、

粒径 7.5 μm 以上の粉末：0 質量%) を、表 2 に示すようにタルク 40 質量%、カオリン 1 質量%、石英 D 2.1 質量%、酸化アルミニウム 1.9 質量%、水酸化アルミニウム 1.9 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 10 重量部、ポリメタクリル酸メチル 10 重量部を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 4

実施例 1 において、表 1 に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：4 質量%）、カオリン（平均粒径：10 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：2 質量%）、石英 B（平均粒径：1.9 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：0.3 質量%）、酸化アルミニウム（平均粒径：6 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：0.2 質量%）水酸化アルミニウム（平均粒径：2 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：0 質量%）を、表 2 に示すようにタルク 40 質量%、カオリン 3 質量%、石英 B 2.0 質量%、酸化アルミニウム 1.8 質量%、水酸化アルミニウム 1.9 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 9 重量部、ポリメタクリル酸メチル 9 重量部を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 5

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：1.9 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：0.3 質量%）に代え、石英 D（平均粒径：5 μm 、粒径 7.5 μm 以上の粉末：0.1 質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 25 重量部、ポリエチレンテレフタレート 5 重量部、ポリメタクリル酸メチル 10 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 6

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：19 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.3 質量％）に代え、石英 E（平均粒径：10 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.1 質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 4 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 7

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：19 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.3 質量％）に代え、熔融シリカ B（平均粒径：35 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.5 質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 3 重量部、ポリメタクリル酸メチル 9 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 8

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：19 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.3 質量％）に代え、熔融シリカ C（平均粒径：16 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：1 質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 10 重量部、ポリメタクリル酸メチル 17 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

比較例 2

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：19 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.3 質量％）に代え、石英 A（平均粒径：20 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：8 質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 7 重量部、ポリメタクリル酸メチル 9 重量

部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

比較例 3

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：19 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.3 質量%）に代え、石英 C（平均粒径：5 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：3 質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 10 重量部、ポリメタクリル酸メチル 10 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

比較例 4

実施例 4 において、表 2 に示すように、表 1 に示す石英 B（平均粒径：19 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：0.3 質量%）に代え、熔融シリカ D（平均粒径：70 μ m、粒径 75 μ m 以上の粉末：39 質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 6 重量部、ポリメタクリル酸メチル 7 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 9

実施例 4 において、表 2 に示すように、タルク 40 質量%、カオリン 5 質量%、石英 B 19 質量%、酸化アルミニウム 17 質量%、水酸化アルミニウム 19 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 7 重量部、ポリメタクリル酸メチル 7 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 10

実施例 4 において、表 2 に示すように、タルク 40 質量%、カオリン 10 質量%、石英 B 17 質量%、酸化アルミニウム 16 質量%、水酸化アルミニウム 17 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 100 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト

10重量部、ポリエチレンテレフタレート8重量部、ポリメタクリル酸メチル15重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

比較例5

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン15質量%、石英B14質量%、酸化アルミニウム15質量%、水酸化アルミニウム16質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

比較例6

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン19質量%、石英B12質量%、酸化アルミニウム14質量%、水酸化アルミニウム15質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例11

実施例10において、表2に示すように、コーディエライト化原料に、造孔剤として、グラファイト、ポリエチレンテレフタレート、及びポリメタクリル酸メチルを添加せずに、発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル（商品名：F-50E、松本油脂製薬株式会社製）を、コーディエライト化原料100重量部に対して2.4重量部投入したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例12

実施例10において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン0質量

％、石英D 2 1 質量％、酸化アルミニウム 1 6 質量％、水酸化アルミニウム 2 3 質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 1 0 0 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 1 0 重量部、ポリエチレンテレフタレート 5 重量部、ポリメタクリル酸メチル 5 重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル 1. 8 重量部を添加したこと以外は、実施例 1 0 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

実施例 1 3

実施例 1 0 において、表 2 に示すように、タルク 4 0 質量％、カオリン 5 質量％、石英 B 1 9 質量％、酸化アルミニウム 1 7 質量％、水酸化アルミニウム 1 9 質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと、及び得られたコーディエライト化原料 1 0 0 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 2 0 重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル 2. 8 重量部を添加したこと以外は、実施例 1 0 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

3. 評価

カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径 7 5 μm 以上の粉末 1. 0 質量％以下の粒径分布を有する実施例 1 ～ 1 3 では、5 0 μm を超える細孔の容積が、全体の細孔容積の 1 0 ％以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、8 5 ％以上と高い捕集効率を達成することができた。特に、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径 7 5 μm 以上の粉末を、0. 1 質量％以下で含有する粒径分布を有する実施例 3、5 では、5 0 μm を超える細孔の容積が、全体の細孔容積の 2 ％以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、9 4 ％以上と極めて高い捕集効率を達成することができた。

一方、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分の粒径分布が、粒径 7 5 μm 以上の粉末を、1. 0 質量％超過で含有する比較例 1 ～ 4 では、5 0 μm を超える細孔の容積が、全体の細孔容積の 1 0 ％を超えるハニカムフィルターが得られ、このハニカムフィルターでは、7 5 ％以下の低い捕集効率となってしまった。

また、カオリンの含有率が、1 0 質量％以下である実施例 1 ～ 1 3 では、1 0

μm 未満の細孔容積が、全体の細孔容積の15%以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができた。このフィルターに触媒を付けた場合、触媒による細孔の目詰まりが抑制され、煤捕集時の圧力損失が小さいものと推定される。

一方、カオリンの含有率が、10質量%を超える比較例5、6では、10 μm 未満の細孔容積が、全体の細孔容積の15%を超えるハニカムフィルターが得られた。このハニカムフィルターでは、触媒を付けた場合、触媒による細孔の目詰まりにより圧力損失が大きいものと推定される。

また、コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡剤を1.8~2.8重量部添加した実施例11~13では、気孔率が68~75%であるハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、91%以上と高い捕集効率を達成することができ、しかも、捕集圧損が、8.5(KPa)以下とスート捕集状態での圧力損失が小さかった。

なお、実施例12において、発泡樹脂の添加量を3.2重量部に変更してハニカムフィルターを製造したところ、気孔率80%のハニカムフィルターが得られたものの、構造強度の点で、必ずしも十分なものではなかった。

表1. 原料

コーディエライト化原料成分	平均粒径 (μm)	粒径75 μm 以上の 粉末含有率(質量%)
タルク	20	4
カオリン	10	2
石英A	20	8
石英B	19	0.3
石英C	5	3
石英D	5	0.1
石英E	10	0.1
溶融シリカA	40	6
溶融シリカB	35	0.5
溶融シリカC	16	1
溶融シリカD	70	39
酸化アルミニウム	6	0.2
水酸化アルミニウム	2	0

表2. 原料調合組成(wt%)

No.	コーディエライト化原料				造孔剤					
	タルク (質量%)	カオリン (質量%)	シリカ 源成分		酸化アルミニウム (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)	ガラス (重量部)	PET *1 (重量部)	PMM *2 (重量部)	発泡樹脂 *3 (重量部)
			成分	含有率(質量%)						
実施例1	37	0	溶融シリカB	19	0	44	20	7	7	0
実施例2	37	0	石英B	19	0	44	20	7	7	0
実施例3	40	1	石英D	21	19	19	20	10	10	0
実施例4	40	3	石英B	20	18	19	20	9	9	0
実施例5	40	3	石英D	20	18	19	25	5	10	0
実施例6	40	3	石英E	20	18	19	20	4	0	0
実施例7	40	3	溶融シリカB	20	18	19	20	3	9	0
実施例8	40	3	溶融シリカC	20	18	19	10	0	17	0
実施例9	40	5	石英B	19	17	19	20	7	7	0
実施例10	40	10	石英B	17	16	17	10	8	15	0
実施例11	40	10	石英B	17	16	17	0	0	0	2.4
実施例12	40	0	石英D	21	16	23	10	5	5	1.8
実施例13	40	5	石英B	19	17	19	20	0	0	2.8
比較例1	37	0	溶融シリカA	19	0	44	20	7	7	0
比較例2	40	3	石英A	20	18	19	20	7	9	0
比較例3	40	3	石英C	20	18	19	20	10	10	0
比較例4	40	3	溶融シリカD	20	18	19	20	6	7	0
比較例5	40	15	石英B	14	15	16	20	4	9	0
比較例6	40	19	石英B	12	14	15	20	4	7	0

*1 PET:ポリエチレンテレフタレート
 *2 PMM:ポリメタクリル酸メチル
 *3 発泡樹脂:アクリル系マイクロバブルセル

表3. 特性

No.	気孔率 (%)	細孔分布(%)			平均細孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	捕集圧損 (KPa)	捕集効率 (%)
		$\sim 10\mu\text{m}$	10 $\sim 50\mu\text{m}$	$50\mu\text{m}\sim$				
実施例1	60	2	89	9	26	0.6	9.4	86
実施例2	62	2	91	7	22	0.7	8.9	88
実施例3	65	5	93	2	17	0.6	8.7	94
実施例4	63	5	88	7	21	0.7	9.0	87
実施例5	65	10	88	2	16	0.6	8.5	95
実施例6	54	7	90	3	19	0.6	10.4	93
実施例7	58	7	85	8	23	0.6	9.9	87
実施例8	55	13	77	10	20	0.5	10.2	85
実施例9	61	8	86	6	20	0.7	9.1	89
実施例10	59	15	80	5	19	0.7	9.2	90
実施例11	68	15	75	10	21	0.9	8.5	91
実施例12	72	12	82	6	18	0.9	7.8	98
実施例13	75	8	82	10	25	1.0	7.4	96
比較例1	60	2	83	15	28	0.6	9.4	71
比較例2	62	4	79	17	22	0.7	9.1	68
比較例3	65	11	77	12	17	0.6	8.7	75
比較例4	57	5	57	38	33	0.7	10.1	48
比較例5	58	19	75	6	19	0.7	9.7	90
比較例6	56	24	70	7	17	0.7	10.2	88

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法によれば、パテキュレート等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、

前記細孔分布が、細孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の細孔容積：全細孔容積の 15% 以下、細孔径 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の細孔容積：全細孔容積の 75% 以上、細孔径 $50\text{ }\mu\text{m}$ を超える細孔容積：全細孔容積の 10% 以下、であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルター。

2. ハニカムフィルターの気孔率が、 $50\sim 75\%$ である請求項1に記載の多孔質ハニカムフィルター。

3. ハニカムフィルターの気孔率が、 $65\sim 75\%$ である請求項2に記載の多孔質ハニカムフィルター。

4. ハニカムフィルターの $40\sim 800^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が、 $1.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルター。

5. コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、

前記コーディエライト化原料が、カオリンを、 $0\sim 10$ 質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分を、粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉末が 1 質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

6. 前記コーディエライト化原料が、前記カオリンを、 $1\sim 10$ 質量%で含有する請求項5に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

7. 前記カオリン及び前記タルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分が、石英、又は熔融シリカの少なくとも一種を含有するものである請求項5又は6に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

8. 前記コーディエライト化原料が、アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有する請求項5

～7のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

9. 前記アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを $15 \sim 45$ 質量%含有する請求項8に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

10. 前記アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、粒径 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを $0 \sim 20$ 質量%含有する請求項8又は9に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

11. 前記コーディエライト化原料が、マグネシア (MgO) 源成分として、タルクを $3.7 \sim 4.0$ 質量%含有する請求項5～10のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

12. 前記タルクの粒径が、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である請求項11に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

13. 該セラミックス原料が、該コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡樹脂を $1 \sim 4$ 重量部含有する請求項5～12のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01D46/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01D46/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4632683 A (Nippondenso Co., Ltd.), 30 December, 1986 (30.12.1986), Full text & JP 61-129015 A	1-13
A	EP 834343 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO), 08 April, 1998 (08.04.1998), Full text & JP 10-156118 A	1-13
A	US 5549725 A (NGK Insulators, Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.1996), Full text & EP 661088 A1 & JP 7-163822 A	1-13
A	EP 1025903 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 09 August, 2000 (09.08.2000), Full text & JP 2000-226253 A	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December, 2000 (19.12.00)Date of mailing of the international search report
15 January, 2002 (15.01.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/08720

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01D46/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01D46/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用了た電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4632683 A (Nippondenso Co., Ltd.) 30. 12 月. 1986 (30. 12. 86) 全文 & JP 61-129 015 A	1~13
A	EP 834343 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKY USHO) 8. 4月. 1998 (08. 04. 98) 全文 & JP 10-156118 A	1~13
A	US 5549725 A (NGK Insulators, Ltd.) 27. 8月. 1996 (27. 08. 96) 全文 & EP 661088 A	1~13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 12. 00

国際調査報告の発送日

15.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q 8618

電話番号 03-3581-1101 内線 6424

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	1 & JP 7-163822 A EP 1025903 A1 (NGK Insulators, Ltd.) 9. 8月. 2000 (09. 08. 00) 全文 & JP 2000-226 253 A	1~13